

11-22-00 #2 0280 0500

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: DAI NIPPON PRINTING CO., Ltd

Japanese Appl. No: 11-313522

Japanese Filing Date: November 4, 1999 and  
June 16, 2000

ENTITLED: Method for Producing Polymer-  
Particle Composites

U.S. FILING DATE: November 2, 2000

U. S. Serial No: not yet available 09/705027

OUR REF: TJK/134

Certificate of Express Mailing

"Express Mail Mailing No:

EL 643767175 US

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed is being deposited with The United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" Service under 37 CFR 1.10, on Tuesday November 21, 2000 and is addressed to The Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231

Vicki L. Funches

Print name of person mailing paper

*Vicki L. Funches*  
Signature of person mailing paper

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents  
Box PATENT APPLICATIONS  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is the certified copy of the original Japanese foreign application for the above referenced application based on a direct national filing in the U.S. on November 2, 2000. This U.S. application claims priority from two Japanese applications No: 11-313522 filed on November 4, 1999 and 2000-181594 filed on June 16, 2000 and meets ~~the requirements~~ set forth under 35 U.S.C. § 119.

Also, Applicant respectfully request all correspondence in respect to this application be directed to Applicant's attorney as follows:

CORRESPONDENCE ADDRESS

Timothy J. Keefer  
WILDMAN, HARROLD, ALLEN & DIXON  
225 West Wacker Drive  
Chicago, Illinois 60606-1229  
Telephone: (312) 201-2000  
Facsimile: (312) 201-2555

Respectfully Submitted,

Date: November 21, 2000

By:

*Timothy J. Keefer*  
Timothy J. Keefer Reg. No. 35,567

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-181594

出 願 人

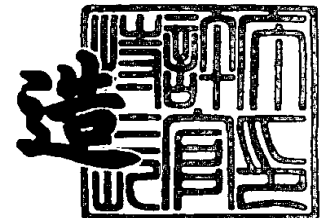
Applicant (s):

大日本印刷株式会社

2000年11月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3090789

【書類名】 特許願

【整理番号】 D12-0414

【提出日】 平成12年 6月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L101/00  
C08K 3/22

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 服部 秀志

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第313522号

【出願日】 平成11年11月 4日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子－微粒子複合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主として高分子物質からなる高分子含有層を形成する工程と、前記高分子物質を膨潤させることができる溶媒に微粒子が分散した微粒子分散液と前記高分子含有層とを接触させる工程とを含むことを特徴とする高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 2】 前記高分子含有層が基材上で形成され、基材上に配置された状態で前記微粒子分散液と接触することを特徴とする請求項 1 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 3】 前記高分子含有層が基材上にパターン状に形成されていることを特徴とする請求項 2 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 4】 前記基材が、金属、半導体、無機物、フィルムもしくは不織布のいずれかであることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 5】 前記微粒子分散液を前記高分子含有層に接触させる工程が、前記微粒子分散液中に前記高分子含有層を浸漬する工程、または前記微粒子分散液を前記高分子含有層上に塗布する工程のいずれかの工程であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 6】 前記高分子物質が、高分子電解質であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 7】 前記高分子電解質が、微粒子が有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質であることを特徴とする請求項 6 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 8】 前記高分子電解質が、水溶性の高分子電解質であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 9】 前記微粒子の平均粒径が、1 nm 以上 1 0 0 μ m 以下であ

ることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 1 0】 前記微粒子が、酸化物、金属、半導体および構成元素として炭素を含む物質からなる群から選択される 1 種もしくは 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 9 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 1 1】 前記微粒子分散液中の微粒子の濃度が、1 容量%～6 5 容量%であることを特徴とする請求項 1 から請求項 1 0 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 1 2】 前記高分子物質を膨潤させることができる溶媒が、誘電率が 2 以上の溶媒もしくはこのような溶媒の混合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 1 1 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 1 3】 前記高分子物質を膨潤させることができる溶媒が、水を含む溶媒であることを特徴とする請求項 1 2 記載の高分子－微粒子複合体の製造方法。

【請求項 1 4】 請求項 1 から請求項 1 3 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法を用いて製造したことを特徴とする高分子－微粒子複合体。

【請求項 1 5】 高分子物質内に微粒子が均一に充填されており、かつ自己支持性があり、さらに前記微粒子の平均粒径が 1  $\mu$  m 以下であることを特徴とする高分子－微粒子複合体。

【請求項 1 6】 前記高分子物質が、微粒子が有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質であることを特徴とする請求項 1 5 記載の高分子－微粒子複合体。

【請求項 1 7】 前記微粒子が 1 容量%以上であることを特徴とする請求項 1 5 または請求項 1 6 に記載の高分子－微粒子複合体。

【請求項 1 8】 一方の面側から他方の面側にかけて微粒子の含有率が連続的に変化していることを特徴とする請求項 1 5 から請求項 1 7 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体。

【請求項 19】 請求項 14 から請求項 18 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体により構成されることを特徴とするコロイド結晶。

【請求項 20】 請求項 14 から請求項 18 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体を焼結することにより作製されることを特徴とする微粒子焼結体。

【請求項 21】 熱処理または化学処理により分解または抽出除去することが可能な微粒子を用いて、請求項 1 から請求項 13 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体の製造方法により高分子-微粒子複合体を形成する工程と、前記高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に所定の物質を充填する工程と、前記高分子-微粒子複合体中の微粒子を熱処理または化学処理により分解または抽出除去することにより微粒子を除去する工程とを有することを特徴とする多孔質体の製造方法。

【請求項 22】 前記高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に所定の物質を充填する工程が、電解めっき法または無電解めっき法により金属を微粒子間の空隙を充填する工程であることを特徴とする請求項 21 記載の多孔質体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば光拡散板などのディスプレイ材料、コロイド結晶などの光学材料、壁紙などの建築材料、難燃材料、触媒材料、分離膜、電極材料、化粧紙、フィルム、アクセサリ、玩具などを形成することができる高分子-微粒子複合体の製造方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、nm サイズから  $\mu$ m サイズの微粒子が、その粒径に応じた工業的有用性により注目されている。例えば、粒径数 nm ～ 数十 nm のデンドリマーは、アンテナ効果などの特異な物性が、また粒径数 nm ～ 数十 nm の金属微粒子や半導体微粒子は量子効果を用いたデバイス用材料などへの応用性が期待されている。さ

らに、粒径数  $n\text{ m}$  ～数十  $n\text{ m}$  の酸化物微粒子は研磨剤、フィルム用フィラー、塗料用フィラー、セラミック用添加剤、顔料、蛍光体、磁性材料などへの応用の可能性があり、粒径サブ  $\mu\text{ m}$  の酸化物微粒子および高分子微粒子は、コロイド結晶やフォトリソグラフィ結晶などの光学材料への応用性がある。さらにまた、粒径数  $\mu\text{ m}$  ～数十  $\mu\text{ m}$  の酸化物微粒子および高分子微粒子は光拡散板などの光学材料への応用性が期待されており、酸化物微粒子を用いたディスプレイ用光拡散板などは既に実用化されている。

## 【 0 0 0 3 】

このような応用分野において、微粒子の特性を有効に用いるためには、上述した微粒子を凝集させることなく、ランダムあるいは規則的に例えば高分子物質等の支持物質中に含ませる必要がある。このような技術は現在非常に重要とされていることから、種々の方法が報告されている。

## 【 0 0 0 4 】

例えばコロイド結晶の作製方法としては、分散液中でコロイド結晶を得る方法（特開平 5 - 8 5 7 1 6 号公報、特開平 6 - 3 3 5 6 2 9 号公報）、沈降法(Cefe Lopez et al. Advanced Materials, vol. 9, No. 3, pp257-260(1997))、電気泳動法(Cefe Lopez et al. Langmuir, vol. 15, pp4701-4704(1999))、溶媒蒸発法(L. F. Chi et al. Langmuir, vol.13, pp7121-7124(1997))、垂直析出法（特許第 2 9 0 5 7 1 2 号公報）、静電的相互作用法(Amy E. Larsen et al. Nature, vol. 385, pp230-233(1997))、スピンコーティング法(Richard P. Van Duyne et al. Journal of Vacuum Science and Technology (A) vol. 13, pp1553-1558(1995)、セル充填法(Younan Xie et al. Advance Materials, vol. 10, pp1028(1998))、重合固定化法(USP 4451412)等の様々な方法が提案されている。しかしながら、いずれの方法も、作製するのに長時間かかる、膜厚の制御が困難もしくは不可能である、セルや封止が必要である、自己支持性が無い等の問題点を有するものである。

## 【 0 0 0 5 】

また、従来から高分子物質と微粒子を含む液状物を任意の基板上に塗布し、その後、媒質を揮発させるという方法も行われているが、この方法は、微粒子の粒



径が細かいと凝集する可能性が高く、また微粒子の含有率に制限がある場合が多いという問題を有するものであった。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高分子マトリックス中に微粒子を凝集させることなく、任意の微粒子密度で、任意の膜厚を有する高分子－微粒子複合体を簡便に製造することができる高分子－微粒子複合体の製造方法を提供することを主目的とするものである。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、請求項 1 に記載するように、主として高分子物質からなる高分子含有層を形成する工程と、上記高分子物質を膨潤させることができる溶媒に微粒子が分散した微粒子分散液と上記高分子含有層とを接触させる工程とを含むことを特徴とする高分子－微粒子複合体の製造方法を提供する。

#### 【 0 0 0 8 】

本発明者等は、高分子物質からなる高分子含有層を、微粒子が分散した微粒子分散液と接触させると、上記微粒子分散液中の溶媒（媒質）の作用により上記高分子含有層が膨潤する際、ファン・デル・ワールス力、脱溶媒和などの作用により、高分子含有層中に微粒子を凝集させることなく均一に充填させることができることを見だし、本発明を完成させるに至ったものである。したがって、本発明においては、単に上記高分子含有層を微粒子分散液と接触させることにより、微粒子を凝集させることなく、任意の微粒子密度、任意の膜厚を有する高分子－微粒子複合体を得ることが可能であることから、極めて簡便に高分子－微粒子複合体を製造することが可能である。

#### 【 0 0 0 9 】

ここで、請求項 2 に記載するように、上記高分子含有層が基材上で形成され、基材上に配置された状態で上記微粒子分散液と接触させることが好ましい。高分子含有層は通常薄膜であることから、強度等の関係から基材上で形成し配置され

た状態で微粒子分散液と接触させる方が、取扱が容易となるからである。

【 0 0 1 0 】

また、請求項 3 に記載するように、上記高分子含有層が基材上でパターン状に形成されていてもよい。上記高分子含有層を基材上でパターン状に形成し、この高分子含有層を微粒子分散液に接触させることにより、パターン状に微粒子が充填された層を形成することができる。これにより、例えば上記微粒子が金属等の導電性の微粒子であれば、電子回路等を形成できる等、種々の機能を有するパターン形成体を製造することができる。

【 0 0 1 1 】

このような基材としては、請求項 4 に記載するように、金属、半導体、無機物、フィルム、もしくは不織布のいずれかを用いることができ、得られる高分子－微粒子複合体の機能により選択することができる。

【 0 0 1 2 】

上記請求項 1 から請求項 4 のいずれかの請求項に記載された高分子－微粒子複合体の製造方法においては、請求項 5 に記載するように、上記微粒子分散液を上記高分子含有層に接触させる工程が、上記微粒子分散液中に上記高分子含有層を浸漬する工程、または上記微粒子分散液を上記高分子含有層上に塗布する工程のいずれかの工程であることが好ましい。工程の容易性等の観点から、これら二つの方法のいずれかが好ましいからである。

【 0 0 1 3 】

また、上記請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法においては、請求項 6 に記載するように、上記高分子物質が、高分子電解質であることが好ましい。このように、高分子物質を高分子電解質とすることにより、微粒子分散液と高分子含有層とを接触させた際に、脱溶媒和に加えて高分子含有層表面に高塩濃度領域を形成することができることから、この領域に侵入した微粒子を不安定化させることが可能となり、高分子含有層の高分子物質内への微粒子の取り込み・充填をより行い易くすることができるからである。

【 0 0 1 4 】

さらに、上記請求項 6 に記載した高分子-微粒子複合体の製造方法においては、請求項 7 に記載するように、上記高分子電解質が、微粒子が有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質であることが好ましい。これは、高分子電解質と微粒子が有する電荷を反対の電荷とすることにより、高分子電解質に微粒子をファン・デル・ワールス力に加えて静電的引力により強力に取り込み、固定することが可能となり、微粒子の高分子物質内への充填を安定化すると共に、微粒子を高い密度で高分子物質内に充填することが可能となるからである。

## 【 0 0 1 5 】

また、上記請求項 6 および請求項 7 に記載した高分子-微粒子複合体の製造方法においては、請求項 8 に記載するように、この高分子電解質が、水溶性の高分子電解質であることが好ましい。これは、有用な微粒子を含む微粒子分散液が、水系のコロイド溶液であることが多く、このような微粒子分散液を用いる場合は、水溶性の高分子物質、中でも高分子電解質が好ましいからである。また、上記高分子含有層表面に高塩濃度領域を形成して微粒子分散液中の微粒子の状態を不安定化させる場合、および静電的引力を用いて微粒子を高分子物質に取り込み、固定する場合のいずれの場合でも、水系で行うことにより、イオン化の度合いを高くすることが可能となり、効率的に行うことができるからである。

## 【 0 0 1 6 】

上記請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体の製造方法においては、請求項 9 に記載するように、上記微粒子の平均粒径が、1 nm 以上 1 0 0  $\mu$  m 以下であることが好ましい。工業的に有用な微粒子は、概ねこの範囲の平均粒径を有するからである。

## 【 0 0 1 7 】

さらに、上記請求項 9 の場合においては、請求項 1 0 に記載するように、上記微粒子として、酸化物、金属、半導体および構成元素として炭素を含む物質からなる群から選択される 1 種もしくは 2 種以上の混合物を用いることができる。このような微粒子は、得られる高分子-微粒子複合体に要求される機能に応じて選択される。

## 【 0 0 1 8 】

また、請求項 1 から請求項 1 0 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法においては、請求項 1 1 に記載するように、上記微粒子分散液中の微粒子の濃度が、1 容量%～6 5 容量%であることが好ましい。この微粒子分散液中の微粒子の濃度は、得られる高分子－微粒子複合体に要求される微粒子の密度に応じて決定される。

## 【 0 0 1 9 】

上記請求項 1 から請求項 1 1 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法においては、請求項 1 2 に記載するように、上記高分子物質を膨潤させることができる溶媒が、誘電率が 2 以上の溶媒もしくはこのような溶媒の混合物であることが好ましい。上述したように、高分子物質として水溶性高分子を用いることが好ましいのであるが、このような水溶性高分子を溶解させる溶媒としては、誘電率が 2 以上のものが好ましいからである。

## 【 0 0 2 0 】

上記請求項 1 2 の場合、特に請求項 1 3 に記載するように、上記高分子物質を膨潤させることができる溶媒が、水を含む溶媒であることが好ましい。溶媒が水を含む水系の溶媒であれば、例えば水溶性高分子として高分子電解質を用いた場合でも、容易に膨潤させることが可能であり、また上述したように、高塩濃度領域を形成して微粒子を不安定化させる場合でも、また静電的引力を用いて粒子を高分子物質に固定化する場合でも水系の溶媒であることが好ましいからである。

## 【 0 0 2 1 】

次に、本発明においては、請求項 1 4 に記載するように、請求項 1 から請求項 1 3 までのいずれかの請求項に記載の高分子－微粒子複合体の製造方法を用いて製造した高分子－微粒子複合体を提供する。

## 【 0 0 2 2 】

上述したような製造方法等により得られる高分子－微粒子複合体は、請求項 1 5 に記載するように、高分子物質内に微粒子が均一に充填されており、かつ自己支持性があり、さらに上記微粒子の平均粒径が 1  $\mu$  m 以下であるという特徴を有する。

## 【 0 0 2 3 】

従来行われていた、高分子物質と微粒子とを含む液状物を所定の基材上に塗布し、媒質を揮発させる等の方法では、通常凝集してしまい均一な微粒子の分散物が得られなかった平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を用いた場合でも、本発明の高分子-微粒子複合体においては、高分子物質中に微粒子が均一に分散して充填されており、これにより高分子-微粒子複合体に要求される特性を有効に発揮することができる。また、本発明の高分子-微粒子複合体は、自己支持性があることから、基材を用いなくても使用することが可能である。

## 【 0 0 2 4 】

上記請求項 1 5 に記載した高分子-微粒子複合体の場合、請求項 1 6 に記載するように、上記高分子物質が、微粒子が有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質であることが好ましい。このような高分子物質を用いることにより、上述したように、微粒子を高分子物質中に安定して充填することが可能であり、かつ微粒子を高密度で高分子物質中に充填することが可能となるからである。

## 【 0 0 2 5 】

さらに、上記請求項 1 5 または請求項 1 6 に記載の高分子-微粒子複合体の場合、請求項 1 7 に記載するように、上記微粒子が 1 容量%以上とすることも可能である。高分子-微粒子複合体の用途によっては、微粒子が高密度で充填されたものが要求される場合があるが、本発明では、このように高い密度で充填された高分子-微粒子複合体とすることもできる。

## 【 0 0 2 6 】

また、上記請求項 1 5 から請求項 1 7 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体の場合は、請求項 1 8 に記載するように、一方の面側から他方の面側にかけて微粒子の含有率が連続的に変化しているものとすることもできる。

## 【 0 0 2 7 】

例えば、基材上に高分子含有層を形成し、これを微粒子分散液と接触させた場合に、条件によっては、このような特性を有する高分子-微粒子複合体を得ることが可能である。

## 【 0 0 2 8 】

本発明は、請求項 1 9 に記載するように、請求項 1 4 から請求項 1 8 までのい

いずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体により構成されることを特徴とするコロイド結晶を提供する。上述したような簡便な製法によりコロイド結晶を得ることができる。

## 【 0 0 2 9 】

また、本発明は、請求項 2 0 に記載するように、請求項 1 4 から請求項 1 8 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体を焼結することにより作製されることを特徴とする微粒子焼結体を提供する。このような微粒子焼結体を鋳型とすることにより、種々の用途に用いることができる半導体や金属などの多孔質体を得ることができる。

## 【 0 0 3 0 】

さらに、本発明は、請求項 2 1 に記載するように、熱処理または化学処理により分解または抽出除去することが可能な微粒子を用いて、請求項 1 から請求項 1 3 までのいずれかの請求項に記載の高分子-微粒子複合体の製造方法により高分子-微粒子複合体を形成する工程と、上記高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に所定の物質を充填する工程と、上記高分子-微粒子複合体中の微粒子を熱処理または化学処理により分解または抽出除去することにより微粒子を除去する工程とを有することを特徴とする多孔質体の製造方法を提供する。

## 【 0 0 3 1 】

このようにして、上記高分子-微粒子複合体の製造方法により得られた高分子-微粒子複合体を鋳型として多孔質体を得ることにより、空孔の径が小さく、かつ均一であり、さらに空孔率の大きい多孔質体を得ることが可能となる。したがって、種々の用途、例えば触媒、分離膜、電極、キャパシター、フォトニック結晶等に用いることが可能となる。

## 【 0 0 3 2 】

上記請求項 2 1 に記載の多孔質体の製造方法においては、請求項 2 2 に記載するように、上記高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に所定の物質を充填する工程が、電解めっき法または無電解めっき法により金属を微粒子間の空隙を充填する工程とすることができる。これにより、径が小さくかつ均一であり、さらに空孔率の大きい金属の多孔質層を形成することができ、電極等に好適に用いる

ことが可能となる。

【 0 0 3 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法について詳細に説明する。本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法は、

①主として高分子物質からなる高分子含有層を形成する工程

②上記高分子物質を膨潤させることができる溶媒（媒質）に微粒子が分散した微粒子分散液と上記高分子含有層とを接触させる工程

の少なくとも二つの工程を含むところに特徴を有するものである。このような方法により、高分子物質内に微粒子が均一に充填されるのは、確認されたものではないが、以下の理由によるものと考えられている。

【 0 0 3 4 】

すなわち、まず、上記高分子含有層と微粒子分散液とを接触させた際に、微粒子分散液の溶媒により高分子含有層の高分子物質が膨潤する。そして、この膨潤の際に微粒子分散液に分散している微粒子の脱溶媒和が起こり、さらにファン・デル・ワールス力、水素結合等の力により高分子物質内に微粒子同士が接近した状態で取り込まれていく。最後に、取り込まれた微粒子と周囲の高分子物質との間に生じるファン・デル・ワールス力、水素結合等の力により微粒子が高分子物質内に固定されることにより、高分子物質内に微粒子が充填されることになる。上述した水素結合、ファン・デル・ワールス力、脱溶媒和等の高分子物質と微粒子との間の作用に関しては、古くから汚泥処理など工業的に応用されてきた公知の作用であるが、これらの作用を二次元的、擬三次元的「場」に限定したところに本発明の独創性がある。すなわち、本発明は、基材上の高分子含有層近傍に高分子物質と微粒子との相互作用の「場」を限定することにより、高分子－微粒子複合体を得るものである。

【 0 0 3 5 】

このようにして微粒子が均一に充填された高分子－微粒子複合体は、従来凝集させずに均一に分散させることが困難であった平均粒径の極めて小さい微粒子であっても、高分子物質内に均一に、しかも高密度で充填することができ、さらに

膜厚等の調整により自己支持性を付与することも可能であるので、微粒子の特性を活かした種々の用途に用いることができるのである。

## 【 0 0 3 6 】

以下、本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法の各工程について、詳しく説明する。

## 【 0 0 3 7 】

まず、本発明の第 1 の工程、すなわち主として高分子物質からなる高分子含有層を形成する工程について説明する。

## 【 0 0 3 8 】

本発明において、この高分子含有層の形成方法は特に限定されるものではなく、例えば押出成形等によるシート状等の単独で形成されたものであってもよく、また基材上に形成されたものであってよい。しかしながら、薄膜状の高分子含有層を用いた場合に有用であるケースが多いことから、基材上で形成することが好ましい。このような基材上での高分子含有層の形成方法としては、スピンコーティング、スクリーンコーティング、ロールコーティング、ディップコーティング、ダイコーティングなどの種々のコーティング方法を採用することができる。また、基材上での硬化は、用いる材料により種々の方法があり、高分子物質が溶媒に溶解したものであれば、溶媒を除去する方法、基材上で反応させて形成する場合は加熱硬化させる方法、光等のエネルギーを照射する方法等を挙げることができる。

## 【 0 0 3 9 】

上記基材上での高分子含有層の形成は、必要に応じてパターン状に形成しても良い。パターン状に形成する方法としては、例えば基材表面に高分子電解質イオンキを用いて所望のパターンを直描する方法、具体的には、ノズル吐出による方法を用いてもよい。このようなノズル吐出方法としては、例えばマイクロシリンジ、ディスペンサー、インクジェット、針先よりマイクロレンズ形成用塗料を電界などの外部刺激により飛ばす方法、外部刺激により振動するピエゾ素子などの振動素子を用いて素子よりマイクロレンズ形成用塗料を飛ばす方法、針先に付着させたマイクロレンズ形成用塗料を基材表面に付着させる方法等を用いることがで



きる。また、濡れ性の悪い疎液性部位の中に濡れ性の良好な親液性部位のパターンを形成し、そこに液状とした高分子物質を塗布し、親水性の部分のみに高分子物質を付着させる方法や、光硬化性樹脂等を基材全面に塗布し、これに対してパターン露光する方法等の一般に高分子物質のパターンを形成する方法等を用いることも可能である。

## 【0040】

本発明に用いられる基材としては、基材上に形成された高分子物質と共に、高分子-微粒子複合材の基材としてそのまま種々の用途に供される場合は、その用途に応じた要求特性を満たす基材が選択される。具体的には、アルミ、銅、ステンレス、亜鉛などの金属、シリコンなどの半導体、ガラスなどの無機物、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等の高分子物質を主成分とするフィルム、さらには不織布などを挙げることができる。この場合、最終的に形成された高分子-微粒子複合体と基材との間に種々の機能を有する層を形成してもよく、例えば基材と高分子-微粒子複合体との密着性を上げるために接着層を形成してもよい。

## 【0041】

また、基材上に高分子含有層を形成し、これを剥離した後、後述する微粒子分散液との接触工程に供する場合や、基材上で最終的な高分子-微粒子複合体とした後、基材から剥離して、高分子-微粒子複合体単独で種々の用途に供する場合は、表面が平滑である等製造に際して必要とされる特性を有する基材が用いられ、必要に応じて、剥離を容易にするための剥離層を基材上に設けてもよい。

## 【0042】

このように基材を用いる場合は、基材の片面に高分子含有層を形成してもよいし、基材の両面に高分子含有層を形成してもよい。

## 【0043】

上記高分子含有層を主として形成する高分子物質としては、後述する微粒子分散液の媒質（溶媒）に膨潤するものであれば特に限定されるものではなく、種々の高分子物質を挙げることができる。また、高分子物質の分子量、架橋の有無等に関しても特に限定されるものではなく、得られる高分子-微粒子複合体の用途

に応じて決定されるものである。しかしながら、分子量が余りに小さい場合は、後述する微粒子分散液との接触工程で、高分子物質が微粒子分散液中に溶解してしまうおそれがあるため好ましくなく、少なくとも重量平均分子量で5000以上の分子量を有する高分子物質であることが好ましい。

【0044】

本発明においては、このような高分子物質の中でも、高分子電解質を用いることが好ましい。これは、高分子電解質は高分子塩であり、高分子電解質からなる高分子含有層を微粒子分散液と接触させると、高分子電解質は表面にある分子から順番に媒質中に拡散すると共に、その周りは非常に高い塩濃度となる。そのため、その領域の微粒子は脱溶媒和され不安定化し、斥力が働かなくなることから、ファン・デル・ワールス力等の力により高分子電解質内に取り込まれ易くなるからである。

【0045】

また、このような高分子電解質の中でも、高分子電解質が、微粒子が有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質であることが好ましい。これは、以下の理由による。

【0046】

すなわち、一般に微粒子が均一に分散している微粒子分散液において、微粒子表面は通常帯電しており、特に水などの極性溶媒中ではその傾向が強い。この電部位近傍には対イオンが存在し、粒子の周囲には電気二重層が形成されている。このため粒子間には静電的斥力が働き、微粒子は媒質中に安定に分散する。また、溶媒和層によっても微粒子間の接触は妨げられる。このことより、基材上の高分子物質には、微粒子と静電的引力を生じる機能と微粒子を脱溶媒和させる機能とを有することが望ましい。この条件に適するのが、上記微粒子が有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質であり、微粒子と反対の電荷を有する高分子電解質であれば、微粒子との間に引力が生じるため、不安定化された微粒子は、周囲に高濃度で存在する高分子電解質と速やかに複合体を形成する。したがって、通常の高分子物質と比較して、より効率的に微粒子を取り込み、充填、固定させることができるのである。

## 【0047】

また、本発明においては、上記高分子電解質を含む高分子物質が水溶性高分子であることが好ましい。これは、後述する微粒子分散液において、好適に利用できる微粒子が水系の媒質に分散しているケースが多く、実際に利用する場合を考慮した場合はこのような水系の微粒子分散液に用いることができる水溶性の高分子が好ましいからである。さらに、高分子含有層が高分子電解質である場合であって、水系の媒質に微粒子が分散している場合は、上述したように高分子電解質表面に高塩濃度領域を形成して微粒子分散液中の微粒子の状態を不安定化させる場合、および静電的引力を用いて微粒子を高分子物質に取り込み、固定する場合のいずれの場合でも、水系で行うことにより、イオン化の度合いを高くすることが可能となり、効率的に行うことができるからである。

## 【0048】

このような、本発明に最も適した水溶性の高分子電解質としては、ポリエチレンイミンなどのイミン類、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジンなどのアミン類、ポリスチレンスルホン酸などのスルホン酸類、ポリアクリル酸などのカルボン酸類、ゼラチン、アルギン酸などの天然高分子類及びこれらイオン性高分子の塩、ポリアクリルアミドなどのアミド類などが挙げられる。用途に応じてこれらの高分子を変性したり、これらの高分子のモノマーを一成分とする共重合体も好適に用いることができる。

## 【0049】

上記高分子含有層は、上述したように主として高分子からなるものであるが、ここで「主として」としたのは、例えば基材上に形成する際に用いた溶媒、無機あるいは有機の塩類、レベリング剤などが少量含まれていてもよいことを明確にしたものである。

## 【0050】

次に第2の工程、すなわち、上記高分子含有層と微粒子分散液とを接触させる工程について説明する。

## 【0051】

第2の工程において、微粒子分散液と接触する高分子含有層は、上述したよう

に高分子含有層単独であっても、基材上に高分子含有層が配置されたものであってもよい。しかしながら、最終的な用途等を勘案すると、高分子含有層が薄膜である場合が有用であることから、強度等の面で基材上に高分子含有層が配置された状態で微粒子分散液に接触することが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

この高分子含有層と微粒子分散液との接触方法としては、具体的には高分子含有層を微粒子分散液に浸漬する方法および高分子含有層表面に微粒子分散液を塗布する方法を挙げることができる。

## 【 0 0 5 3 】

本発明に用いられる微粒子分散液は、微粒子と媒質とからなるものであり、この媒質（溶媒）が、上述した高分子含有層を主として構成する高分子物質を膨潤させるものである必要がある。

## 【 0 0 5 4 】

このような微粒子分散液に分散する微粒子としては、デンドリマー類、フラーレン類、各種金属微粒子、各種半導体微粒子、各種酸化物微粒子、各種構成元素として炭素を含む物質、具体的には高分子微粒子等を挙げることができる。これらの微粒子は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

## 【 0 0 5 5 】

具体的には、金属微粒子としては、Au、Ag、Pd等の微粒子、半導体微粒子としては、CdS、CdSe、ZnS等の微粒子、金属（半導体）酸化物微粒子としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Al_2O_3/MgO$ の複合酸化物、 $SnO_2$ 、 $MgO$ 、コバルトブルー（ $CoO \cdot Al_2O_3$ ）、 $CuO$ 、 $Mn_3O_4$ 、ITO (Indium Tin Oxide)、ATO (Antimony Tin Oxide) 等の微粒子（例えば、シーアイ化成（株）製のNanoTekシリーズ等）、高分子微粒子としては架橋アクリル微粒子（例えば、綜研化学（株）製のMXシリーズ、MRシリーズ）、非架橋アクリル微粒子（例えば、綜研化学（株）製のMPシリーズ）、架橋ポリスチレン微粒子（例えば、綜研化学（株）製のSGPシリーズ）、非架橋ポリスチレン微粒子、架橋度の高い単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（例えば、綜研化学（株）製のMS

シリーズ、Mシリーズ)、これらの金属被覆微粒子、複合化微粒子、官能基導入微粒子等の微粒子を挙げることができる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明において、上述したような高分子電解質と相互作用を利用して高分子内に均一に分散させ、充填させる場合、上記微粒子の表面に電荷が存在していることが好ましい。微粒子表面の電荷は、微粒子自身のものであっても、微粒子に吸着して微粒子を分散安定化しているイオン性界面活性剤などの分散安定剤のものであってもよい。

## 【 0 0 5 7 】

これらの微粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、粒径  $1 \text{ nm}$  以上  $100 \mu \text{ m}$  以下であることが実用的である。なお、ここで粒径としたが、微粒子が球形のものに限定されないことは言うまでもない。また、ここでいう粒径とは一次粒子および／または二次凝集体の粒径を示すものである。

## 【 0 0 5 8 】

本発明においては、溶媒中に微粒子と高分子物質とを混合し、微粒子を分散させた後、溶媒を除去して高分子-微粒子複合体を得るといった従来の方法では達成できないような粒径の細かい微粒子をも、凝集させることなく高分子物質内に均一に分散・充填させることができる点に大きな特徴がある。このような観点から、好ましい微粒子の平均粒径としては、 $1 \mu \text{ m}$  以下である。

## 【 0 0 5 9 】

本発明に用いられる微粒子分散液中の上記微粒子の濃度であるが、この濃度を調整することにより、最終的に得られる高分子-微粒子複合体中の微粒子含有量が制御することができることから、最終的に得られる高分子-微粒子複合体の用途によって必要とされる要求特性に応じた濃度となる。本発明では、微粒子と高分子物質との複数の引力を積極的に用いているので、一般的に分散液中の微粒子濃度よりも最終的に得られる高分子-微粒子複合体中の微粒子の濃度の方が高くなると考えられる。本発明においては、微粒子分散液の濃度を調整することにより、実際に微粒子が最密充填された複合体を得ることも可能である。一方、低微粒子含有率の高分子-微粒子複合体を得ようとした場合は、微粒子分散液中の微

粒子濃度を下げすぎると高分子物質が溶媒（媒質）中に拡散しすぎ、複合体の均一性が損なわれたり、微粒子分散液中で凝集が生じたりするので好ましくない。

## 【 0 0 6 0 】

使用に適した分散液中の微粒子の濃度は、上述したように、最終的な高分子－微粒子複合体の用途により大きく異なるものであるが、一般的には 1 容量%～65 容量%であり、好ましくは 1 容量%～55 容量%、特に好ましくは 3 容量%～50 容量%である。

## 【 0 0 6 1 】

このような微粒子分散液に用いられる媒質（溶媒）は、上述したように上記高分子物質を膨潤させる必要があるが、この膨潤の程度としては、完全に媒質（溶媒）に可溶な程度（高分子物質が非架橋の場合）から、初期の高分子物質の体積の 2 倍膨潤する程度（高分子物質が架橋、非架橋の場合）の範囲内であることが好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

上記媒質（溶媒）は、上述したように高分子含有層を膨潤させることができる溶媒であれば特に限定されるものではなく、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、エチレングリコールなどのグリコール類、水等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 3 】

本発明においては、上述したように水溶性高分子が高分子含有層を構成する高分子物質としては好適であることから、このような水溶性高分子を溶解する媒質（溶媒）が好ましい。このような媒質としては、誘電率が 2 以上の媒質が好ましく、具体的には、水（81（20℃における比誘電率、以降特に記載しない場合は同様である。）、メタノール（33.2）、アセトン（21.4）、モルフォリン（7.42（但し 25℃））、1,4-ジオキサン（2.32）等を挙げることができる。

## 【 0 0 6 4 】

本発明においては、上述したように高分子含有層を構成するのは、特に高分子

電解質が好ましく、中でも水溶性の高分子電解質が最も好ましい。したがって、上記微粒子分散液の媒質も、この水溶性の高分子電解質を溶解するものであることが好ましいが、この水溶性高分子電解質は水に最もよく溶けることから、最も好ましい媒質としては、水を挙げることができる。

## 【 0 0 6 5 】

このような媒質は、単独で用いてもよく、また 2 種以上混合して用いてもよい。さらに、微粒子の分散性を阻害しないように、イオン性不純物はなるべくすくない方が好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

このような微粒子分散液には、必要に応じて界面活性剤等を添加することができる。

## 【 0 0 6 7 】

本発明において用いられる微粒子分散液の種類としては、微粒子が均一に分散されていれば特に限定されるものでないが、固体粒子分散系（分散コロイド）、分子会合体分散系（ミセルコロイド）、および高分子分散系（分子コロイド）である微粒子分散液が好ましい。

## 【 0 0 6 8 】

本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法においては、上述した二つの工程に加えて、他に得られる高分子－微粒子複合体の要求特性に応じて必要とされる工程があれば必要に応じて行うことが可能である。

## 【 0 0 6 9 】

例えば、上記二つの工程が行われた後、洗浄工程および乾燥工程を行ってもよい。さらに乾燥工程終了後に保護層を形成する工程を行ってもよい。また、洗浄工程終了後にこの高分子－微粒子複合体をセル形状とする工程等を行うようにしてもよい。

## 【 0 0 7 0 】

また、本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法においては、得られる高分子－微粒子複合体の機械的強度を向上させる方法として、予め微粒子分散液中や高分子含有層中に重合性物質を混合しておくことによって、それを高分子－微粒子

複合体中に含有させ、その後紫外線や電子線を照射して、あるいは加熱して重合・架橋反応を起こさせることも可能である。また、高分子物質を重合性官能基で変性する方法、微粒子表面への重合活性基を導入する方法、さらには重合性物質で微粒子を安定化させる方法等も行うことができる。

## 【 0 0 7 1 】

さらに、本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法において、高分子内への微粒子の充填密度、すなわち、高分子－微粒子複合体中の高分子／微粒子比は、上述したように、微粒子分散液中の微粒子の濃度を変更することにより調整することが可能であり、さらに他の方法としては微粒子分散液と高分子との接触時間の調整、高分子の分子量によっても調整することが可能である。その他、高分子－微粒子複合体中の高分子／微粒子比の調整は、例えば、微粒子の種類（表面電荷密度、ガラス転移温度、粒子径）、微粒子分散液の分散媒の種類（誘電率、pH、塩濃度、分散安定剤量）、高分子の種類（モノマー種、イオン解離度、分岐度、架橋度）、高分子の厚み、微粒子分散液と高分子とを接触させる際の温度等により調整することが可能である。どのような方法を用いるかは、高分子および微粒子の種類、必要とする高分子－微粒子複合体の高分子／微粒子比等を考慮して決定され、上述した種々の方法を組み合わせることにより行ってもよい。

## 【 0 0 7 2 】

上述した高分子－微粒子複合体の製造方法により得られる高分子－微粒子複合体は、自己支持性のあるゲル的狀態であり、基材を用いた場合は基材上に均一に高分子－微粒子複合膜が形成されることになる。単に微粒子分散液に高分子電解質溶液を加えて塗工液を調製し、これを塗布した場合は不揃いな凝集体ができるだけであり、本発明の製造方法で得られるような高分子物質中に均一に分散して充填された高分子－微粒子複合体を得ることはできないことは明らかである。

## 【 0 0 7 3 】

次に、上述した方法等により得られる、本発明の高分子－微粒子複合体について説明する。なお、以下に説明する高分子－微粒子複合体は、上述した製造方法により製造されたものに限定されないことは言うまでもない。

## 【 0 0 7 4 】



本発明の高分子－微粒子複合体は、高分子物質内に微粒子が均一に充填されており、かつ自己支持性があり、さらに上記微粒子の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするものである。

## 【 0 0 7 5 】

本発明の高分子－微粒子複合体の第 1 の特徴は、高分子物質内に微粒子が均一に分散されて、充填されている点にある。ここで、高分子物質の種類および微粒子の種類は、上述した本発明の高分子－微粒子複合体の製造方法で説明した高分子物質および微粒子と同様であり、特に好ましい高分子物質が微粒子の有する電荷と反対の電荷を有する高分子電解質である点も同様であるので、ここでの説明は省略する。

## 【 0 0 7 6 】

本発明において、微粒子が均一に分散しているとは、単に微粒子が凝集体を形成していないとの意味のみならず、高分子物質および微粒子が層をなしている等微粒子同士の間隔が不均一でないとの意味をも含むものである。すなわち、本発明の高分子－微粒子複合体は、高分子物質内に微粒子が凝集せずに分散しており、かつ微粒子間の間隔もほぼ一定となるように分散されている点に第 1 の特徴を有するのである。

## 【 0 0 7 7 】

本発明の高分子－微粒子複合体の第 2 の特徴は、自己支持性を有する点である。すなわち、本発明の高分子－微粒子複合体は、基材なしでも形態を維持することが可能であり、必要であれば基材上で支持されずに用いることも可能である。このように基材の支持のない高分子－微粒子複合体を得るためには、上述したように、基材上に高分子－微粒子複合体を形成し、その後基材から剥離することにより得ることも可能であり、また高分子含有層を予め単独で形成しておき、これを微粒子分散液と接触させることによっても製造することができる。

## 【 0 0 7 8 】

さらに、本発明の高分子－微粒子複合体は、微粒子の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下である微粒子を高分子物質内に均一に分散させた点にも特徴を有する。すなわち、本発明の高分子－微粒子複合体は、上述したその製造方法からも明らかであるが

、種々の平均分子量を有する微粒子を分散したものを得ることができる。しかしながら、近年要求されているのは、従来の溶媒中に高分子物質が溶解した溶液に微粒子を添加して攪拌等することにより分散させる方法では均一に分散させることができなかった粒度の細かい微粒子を均一の分散した高分子－微粒子複合体である。このような観点からみて、本発明の高分子－微粒子複合体の特徴とすることができる微粒子の粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の高分子－微粒子複合体のさらなる特徴は、このような、従来凝集させずに分散することが困難であった微粒子を多量に高分子物質内に均一に分散・充填させることができる点にある。具体的な、微粒子の充填量としては、高分子－微粒子複合体の用途、微粒子の種類、高分子物質の種類、膜厚等により大きく異なるものではあるが、 $1$ 容量%以上、好ましくは $10$ 容量%以上、特に好ましくは $30$ 容量%以上高分子物質内に均一に分散・充填することが可能である。さらに、粒径の均一な球状の粒子であれば、最密充填を行うことも可能である。

## 【 0 0 8 0 】

また、本発明の高分子－微粒子複合体は、一方の面側から他方の面側にかけて高分子物質内に含有される微粒子の含有量を連続的に変化させたものとすることも可能である。これは、上述した高分子－微粒子複合体の製造方法において、膜厚の厚い高分子含有層を用いたり、高分子含有層と微粒子分散液との接触時間を短くすること等により形成することができる。なお、この場合の一方の面から他方の面に連続して変化するとは、一方の面から他方の面に連続して含有率が増加（減少）する場合のみならず、一方の面から中心にかけて連続して減少し、中心から他方の面にかけて連続して増加するような場合も含む概念である。

## 【 0 0 8 1 】

本発明の高分子－微粒子複合体においては、上述した微粒子の含有量以外にも、例えば電気伝導性や物質透過性などの特性を一方の面側から他方の面側に連続的に変化させることができる。

## 【 0 0 8 2 】

また、本発明の高分子-微粒子複合体は、基材上にこの高分子-微粒子複合体をパターン状に形成したものであってもよい。また、この高分子-微粒子複合体を含む材料の耐水性を向上させる等の目的のために、高分子-微粒子複合体表面に耐水性のオーバーコート層を形成してもよいし、さらには溶媒を含ませたまま高分子-微粒子複合体を材料として用いる場合は、セル形状として周囲を接着剤などで封止するようにしてもよい。

#### 【 0 0 8 3 】

このような、高分子-微粒子複合体の用途としては、光学用途として、真球状の微粒子を用いたコロイド結晶、酸化チタン-マイカ複合微粒子を用いた複合体等、触媒・電気化学用途として、光触媒活性チタンを用いた複合体等、電極用途としてITOやATOを用いた複合体等、ディスプレイ・電子デバイス用途として、CdS、CdSe、ZnSなどの半導体微粒子を用いた複合体等、光学・触媒・電気化学用途として、Pt、Au、Pbなどの金属粒子を用いた複合体等を挙げることができる。

#### 【 0 0 8 4 】

次に、上述した高分子-微粒子複合体を用いて形成した多孔質体について説明する。このような多孔質体には二つのタイプがあり、一つは、上記高分子-微粒子複合体を乾燥あるいは焼結などの熱処理することにより得られる多孔質体（以下、第1の多孔質体とする場合がある。）であり、他方は上記高分子-微粒子複合体を鋳型として用い、高分子-微粒子複合体の空隙に所定の物質を充填した後、微粒子を取り除くことにより得られる多孔質体（以下、第2の多孔質体とする場合がある。）である。

#### 【 0 0 8 5 】

上記第1の多孔質体は、微粒子間に存在する空隙が孔として存在する多孔質体であり、高分子-微粒子複合体中の微粒子の充填密度によって大きく変動するものではあるが、比表面積が大きく、かつ空隙率の小さい多孔質体を得ることができる。この第1の多孔質体としては、一般には微粒子として酸化ケイ素や酸化チタンを用いて高分子-微粒子複合体を形成し、これを焼結して多孔質体とした微粒子焼結体を挙げることができ、いわゆる水熱法等によって形成することができ

る。

【 0 0 8 6 】

一方、上記第2の多孔質体は、上記高分子-微粒子複合体中の微粒子の部分が孔として存在する多孔質体となることから、多孔質体の空隙率が高く、また用いる微粒子にも影響されるが、孔径が一定な多孔質体とすることが可能である。また、後述するように微粒子間に種々の方法により物質を充填することにより、多様な物質の多孔質体を製造することが可能となるといった利点を有する。

【 0 0 8 7 】

このような第2の多孔質体の製造方法としては、熱処理または化学処理により分解または抽出除去することが可能な微粒子を用いて上述したような高分子-微粒子複合体の製造方法により、まず高分子-微粒子複合体を形成する工程を行う。次に、上記高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に所定の物質を充填する工程を行った後、上記高分子-微粒子複合体中の微粒子を熱処理または化学処理により分解または抽出除去して微粒子を除去する工程を行うことにより多孔質体を得る方法である。以下、この第2の多孔質体の製造方法について詳しく説明する。

【 0 0 8 8 】

本発明における第2の多孔質体の製造方法においては、まず、高分子-微粒子複合体を製造する。この高分子-微粒子複合体の製造方法については、既に詳細に説明してあるので、ここでの説明は省略する。

【 0 0 8 9 】

次に、この高分子-微粒子複合体の空隙に物質を充填するのであるが、この物質充填工程の前に、必要に応じて焼結、加熱、加圧等の前処理を施してもよい。この前処理は各微粒子間を連結させることにより、最終的に得られる多孔質体が三次元的に連通した多孔質体とするために行われるものである。また、用途により、微粒子の周囲に存在する高分子を除去する必要がある場合は、加熱や洗浄等により高分子を除去するようにしてもよい。

【 0 0 9 0 】

このように必要に応じて前処理が施された高分子-微粒子複合体の空隙間に物

質を充填する。この物質の充填方法としては、例えば以下の3つの方法を挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

1. 電解めっき、無電解めっき等のめっき法による方法

例えば硝酸銀、硫酸銅、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等の金属塩、硫酸カドミウム、酸化セレン等の半導体塩等を用いてめっきを行うことにより、微粒子間の空隙に金属を充填する方法である。この方法によれば、還元される前の化合物は、一般に微粒子間の空隙（鑄型の空隙）内に侵入しやすく、その後析出することにより微粒子間の空隙に充填される。したがって、微粒子を取り除いた場合においても、自己支持性のある多孔質体とすることができ、特に金属の多孔質体を得る場合に有効な方法であるといえる。

【 0 0 9 2 】

2. 重合性化合物を用いる方法

低分子量の化合物を用い、これを微粒子間の空隙に充填させた後、重合させて高分子化することにより重合物を充填させる方法である。重合前は低粘度で微粒子間の空隙に比較的容易に充填することが可能であり、充填後にこれらを重合することにより、微粒子を取り除いた場合でも自己支持性を維持できる程度の強度を付与することができる。

【 0 0 9 3 】

具体的には、金属アルコキシドを用い、これらを微粒子間に充填し、次いで縮合反応により重合させることにより、重合物を高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に充填する、いわゆるゾルーゲル法により行う方法と、有機モノマーもしくはオリゴマーを用い、縮合反応もしくは付加反応により重合させて重合物を高分子-微粒子複合体の微粒子間の空隙に充填する方法等を挙げることができる。上記ゾルーゲル法を用いる場合は、ケイ素アルコキシド類、チタンアルコキシド類、ジルコニウムアルコキシド類、アルミニウムアルコキシド類等を用いることができ、一方有機モノマーもしくはオリゴマーを用いる場合は、ポリ（メタ）アクリレート類を得るための（メタ）アクリレート類、ポリウレタン類を得るためのイソシアネート類／アルコール類（フェノール類）、ポリ尿素類を得るための

イソシアネート類／アミン類、エポキシ樹脂類を得るためのエポキシ類／アルコール類（フェノール類）、ポリアミド樹脂類を得るためのカルボン酸類／アミン類、ポリエステル類を得るためのカルボン酸類／アルコール類（フェノール類）等を用いることができる。

【 0 0 9 4 】

### 3. CVD（化学蒸着法）等の乾式めっき法

真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等の乾式めっき法により、微粒子間の空隙に物質を充填する方法である。これらの乾式めっき法においては、析出前は気体であることから、微粒子の粒径が微小であり空隙がかなり狭い場合であっても、空隙内部に充填することが可能である。具体的には、酸化インジウムスズ（ITO）、グラファイト、ガラス状カーボン、ダイヤモンド等からなる多孔質体を形成することが可能となる。

【 0 0 9 5 】

本発明においては、中でも電極等に用いることができる金属の多孔質体を得ることができる点で、めっき法による方法が代表的な方法であるとすることができる。

【 0 0 9 6 】

このようにして所定の物質を微粒子間に充填させた後、微粒子を熱処理または化学処理により分解または抽出除去することにより微粒子を除去する工程を行う。具体的には、微粒子が非架橋性ポリマーである場合は、か焼（カルシネーション）もしくは溶剤抽出により除去することが可能である。また、微粒子が架橋性ポリマーである場合には、か焼（カルシネーション）により除去することが可能である。さらに微粒子がシリカである場合には、フッ酸抽出により除去することが可能である。

【 0 0 9 7 】

本発明においては、このように微粒子を除去した後、必要に応じて種々の後処理を行ってもよい。例えば、多孔質体が金属で構成される場合は、酸化処理を行うことにより、金属酸化物の多孔質体とすることが可能である。

【 0 0 9 8 】

このようにして得られる多孔質体（第 1 多孔質体および第 2 多孔質体）は、用いる微粒子によって大きく異なるものではあるが、メソポーラスおよびマクロポーラスである多孔質体とすることができ、このような多孔質体の用途としては、触媒、分離膜、電極、キャパシター、フォトニック結晶等を挙げることができる。

#### 【 0 0 9 9 】

さらに本発明においては、上記高分子-微粒子複合体の高分子部分を加熱等により取り除き、この部分に他の物質を充填させることにより、種々の物質内に微粒子が充填、埋設された微粒子埋設体を得ることができる。このような微粒子埋設体の用途としては、 $\text{SiO}_2$ 微粒子集積体中の空隙に  $\text{CdS}$  を蒸気相合成法により充填したバンドギャップの広いフォトニック結晶、 $\text{TiO}_2$ 微粒子集積体中の空隙にポリピロールやポリアニリンなどの導電性高分子を充填した色素増感型太陽電池部材、 $\text{SiO}_2$ 超微粒子集積体の空隙にポリ-p-フェニレンビニレンなどの半導体ポリマーを充填した発光デバイス等を挙げることができる。この微粒子埋設体は、上述したように高分子-微粒子複合体を焼結しない状態で乾燥により複合体中に空隙を生じせしめ、その空隙に必要な物質を挿入したものであってもよく、また高分子-微粒子複合体を焼結した後、その空隙に必要な物質を挿入したものであってもよい。

#### 【 0 1 0 0 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【 0 1 0 1 】

##### 【実施例】

以下、本発明について、実施例を通じてさらに詳述する。

#### 【 0 1 0 2 】

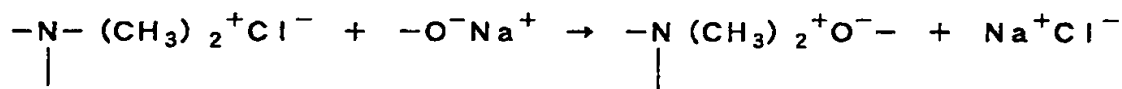
##### （実施例 1）

ガラス基板上にポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（アルドリッチ社製）

の 5 重量% 水溶液をスピンコーティングにより塗布した。80℃で 30 分間乾燥後、この塗布されたガラス基板を粒径 180 nm のコロイダルシリカ分散液 (SiO<sub>2</sub> 濃度 40 重量%、日産化学社製) に浸漬させたところ、数秒でシリカ微粒子-ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム複合膜を得た。高分子の塩化ジアリルジメチルアンモニウム部位の一部は、次のようにシリカ微粒子表面の  $-O^-Na^+$  と対イオン交換してイオン結合していると考えられる。

【0103】

【化 1】



【0104】

室温で一昼夜乾燥させたシリカ微粒子-ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム複合体の反射スペクトル (入射角 5°) を図 1 に示す。シリカ微粒子が周期的に複合膜中に充填されていることを示すピーク (ピーク波長 431.5 nm) が明確に認められる。

【0105】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の方法で得た高分子-微粒子複合体を、750℃で 3 時間焼結し、シリカ微粒子焼結体を得た。この焼結体の反射スペクトル (入射角 5°) を図 2 に示す。焼結体においても、シリカ微粒子が周期的に配列していることを示すピーク (ピーク波長 422.5 nm) が明確に認められた。また、図 3 にこの焼結体の表面および断面を示す走査型電子顕微鏡写真を示す。微粒子が表面および断面において周期的に配列していることが示されている。

【0106】

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして得た高分子-微粒子複合体を乾燥させずに含水の状態で 2 枚のガラス基板で挟み込み、周辺を封止することによって天然オパールのように可視光を反射する封止物 (人工オパール) を得た。この現象により、高分子-



微粒子複合体はコロイド結晶を形成していることが示された。図4、図5および図6に、それぞれこの封止物の反射スペクトル（図4：入射角 $5^{\circ}$ 、ピーク波長 $540.5\text{ nm}$ 、図5：入射角 $45^{\circ}$ 、ピーク波長 $473.0\text{ nm}$ ）および透過スペクトル（図6：入射角 $0^{\circ}$ 、ピーク波長 $538.0\text{ nm}$ ）を示す。いずれも、シリカ微粒子が周期的に配列していることを示すものである。

## 【0107】

## （実施例4）

ガラス基板上にポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（アルドリッチ社製）の2重量%水溶液をスピンコーティングにより塗布した。60℃で30分間乾燥後、この塗布された基板を粒径20～30 nmの光触媒活性酸化チタンスラリー（石原産業（株）製）に60秒間浸漬した後、イオン交換水で十分洗浄することによって、酸化チタン-高分子電解質複合膜を得た。この複合膜の断面の走査型電子顕微鏡写真を図7に示す。酸化チタン微粒子が緻密に充填された多孔質膜であることが判る。

## 【0108】

## （実施例5）

ガラス基板上にマスキングフィルムでラインアンドスペース5 mmのストライプパターンを形成し、実施例1で用いたポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウムをスピンコーティングにより塗布した。50℃で60分間乾燥後マスキングフィルムを剥がし、実施例1で用いたコロイダルシリカ分散液に浸漬したところ、数秒でポリマーを塗布した部分にのみ複合膜が形成された。

## 【0109】

## （実施例6）

不織布（ユニチカ（株）製、商品番号AP080 BKE）を実施例1で用いた高分子電解質の2重量%水溶液に浸漬し、乾燥後、実施例1で用いたコロイダルシリカ分散液に浸漬したところ、速やかに不織布の繊維の周りにシリカ微粒子-ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム複合膜が形成された。

## 【0110】

## （実施例7）

ガラス基板上に、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウムを10重量%含む水溶液からなるインキを用いて点描によりドットパターン、線描により渦巻きパターンおよび格子パターンを形成した。溶媒を乾燥後、この基板をコロイダルシリカMP-1040（商品名、日産化学社製）に浸漬することにより、ドットパターン、渦巻きパターン、および格子パターンの高分子電解質-シリカ微粒子複合体を得た。

## 【0111】

## （実施例8）

微粒子分散液として高分子ラテックスJSR0640（商品名、JSR社製、粒子径240nm）を用い、実施例7と同様にしてドットパターン、渦巻きパターン、および格子パターンの高分子電解質-高分子微粒子複合体を得た。

## 【0112】

## （実施例9）

微粒子分散液として、高分子エマルジョンAE404（商品名、JSR社製、粒子径35nm）を用い、実施例1と同様にして高分子電解質-高分子微粒子複合膜を得た。

## 【0113】

## （実施例10）

微粒子分散液として平均粒子径130nmのアクリルエマルジョンを用いて、実施例1と同様にして高分子電解質-高分子微粒子複合膜を得た。

## 【0114】

## （実施例11）

実施例10で作製した複合膜を鋳型とし、常法によりニッケルの無電解めっきを試みたところ、数秒で金属光沢のある黒色膜が生成した。その後、トルエンを用いてアクリル粒子を抽出し、不活性ガス中、400℃で残存有機物を除去することにより、多孔質ニッケル膜を得た。また、この膜を電極として金めっきを行い、多孔質ニッケル/金膜を得た。

## 【0115】

## （実施例12）

実施例 1 で用いたポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（分子量 10 万～20 万）を用い、ガラス基材上に膜厚 0.15  $\mu\text{m}$  および 0.60  $\mu\text{m}$  のポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム薄膜を得た。これらを実施例 4 で用いた酸化チタンスラリーに浸漬し、浸漬時間と生成した複合膜の膜厚の関係を調べた（複合化温度は室温とした。）。結果を図 8 に示す。図中白抜き丸印が 0.15  $\mu\text{m}$  の膜の場合、白抜き四角印が 0.60  $\mu\text{m}$  の膜の場合である。この図より、複合膜の膜厚は、複合初期に比較的急に増大し、その後、飽和に達する傾向があることがわかる。図 8 は、複合時間により、複合膜の粒子／マトリックス高分子比を制御できることを示している。

【 0 1 1 6 】

（実施例 1 3）

高分子電解質として、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（分子量 10～20 万）、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（分子量 40～50 万）（アルドリッチ社）、および（メタ）アクリレート系カチオン性高分子電解質（商品名、C-200H、分子量 250 万、強力カチオン性ホモポリマー、第一工業製薬（株）製）の 3 種の強力カチオン性高分子電解質を用い、実施例 4 で用いた酸化チタンスラリー（石原産業（株）製）を用いて高分子電解質－酸化チタン複合膜を作製した。実施例 11 と同様の実験を行い、ほぼ複合膜が飽和する程度に浸漬時間を十分設けたときの複合膜厚を、初期の高分子膜厚に対してプロットしたのが図 9 である。図中黒三角は、ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（分子量 10～20 万）、黒四角はポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム（分子量 40～50 万）、黒丸は C-200H である。図 9 より、分子量が小さい高分子電解質を用いた方が複合膜厚が厚くなることがわかる。図 9 は、用いる高分子電解質の分子量により、複合膜の粒子／マトリックス高分子比を制御できることを示している。

【 0 1 1 7 】

（実施例 1 4）

SUS 板を脱脂、表面ブラストしてその表面に凹凸を形成し、これを基材として実施例 9 と同様にして SUS 基板上に高分子電解質－高分子微粒子複合膜を成

膜した。

【 0 1 1 8 】

(実施例 1 5)

実施例 1 4 で作製した複合膜付き S U S 板を電極にして、銅めっきを行った。この膜を空気存在下、4 0 0 ℃で熱処理することにより、酸化銅(II)の微結晶が多孔質状となった多孔質酸化銅(II)膜を得た。

【 0 1 1 9 】

(実施例 1 6)

塩化ジアリルジメチルアンモニウム-アクリルアミド共重合体（アルドリッチ社製）を用い、実施例 1 と同様にして高分子電解質-コロイダルシリカ複合膜を得た。本複合膜は実施例 1 と同様にオパール状の光彩を示した。

【 0 1 2 0 】

(実施例 1 7)

コロイダルシリカの替わりに日本ペイント（株）試作の銀超微粒子分散ペースト（銀粒子(15.7重量%、5～1 0 n m)、保護樹脂(6.3重量%)、および水（78.0重量%））を用いて実施例 1 と同様にして銀超微粒子-ポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム複合膜を得た。この複合膜を不活性ガス中、3 5 0 ℃で熱処理することにより、導電性塗膜を得た。

【 0 1 2 1 】

【発明の効果】

本発明の高分子-微粒子複合体の製造方法によれば、微粒子とバインダーとを混合してインキ化する工程を行うことなく高分子-微粒子複合体を形成することができるものであり、インキ化する工程で凝集する等分散に際しての取扱が非常に困難であった粒径の細かい微粒子であっても簡便な方法で高分子物質内に均一に充填させることができる。また、本発明の方法によれば、従来では不可能であった多量の微粒子を高分子物質内に充填させることができる。

【 0 1 2 2 】

本発明の高分子-微粒子複合体の製造方法により得られる高分子-微粒子複合体は、光拡散板などのディスプレイ材料、コロイド結晶などの光学材料、壁紙な

どの建築材料、難燃材料、触媒材料、分離膜、電極材料、化粧紙、フィルム、アクセサリー、玩具などに用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で得た高分子-微粒子複合体の反射スペクトル（入射角  $5^{\circ}$  ）を示すグラフである。

【図 2】

実施例 2 で得た焼結体の反射スペクトル（入射角  $5^{\circ}$  ）を示すグラフである。

【図 3】

実施例 2 で得た焼結体の表面および断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 4】

実施例 3 で得た封止物の反射スペクトル（入射角  $5^{\circ}$  、ピーク波長 5 4 0 . 5 n m）を示すグラフである。

【図 5】

実施例 3 で得た封止物の反射スペクトル（入射角  $45^{\circ}$  、ピーク波長 4 7 3 . 0 n m）を示すグラフである。

【図 6】

実施例 3 で得た封止物の透過スペクトル（入射角  $0^{\circ}$  、ピーク波長 5 3 8 . 0 n m）を示すグラフである。

【図 7】

実施例 4 で得た複合膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 8】

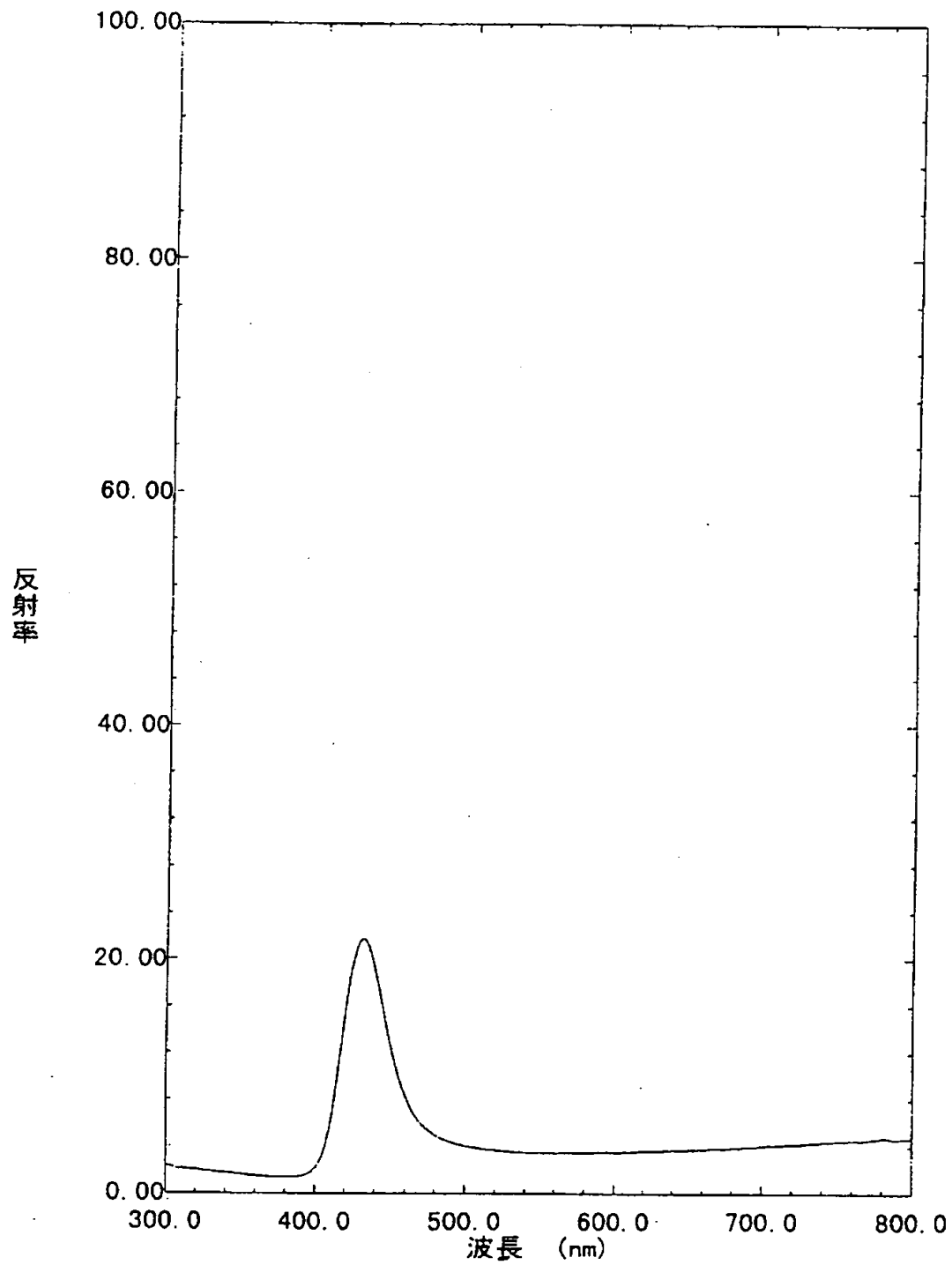
実施例 1 2 における接触時間と複合膜厚との関係を示すグラフである。

【図 9】

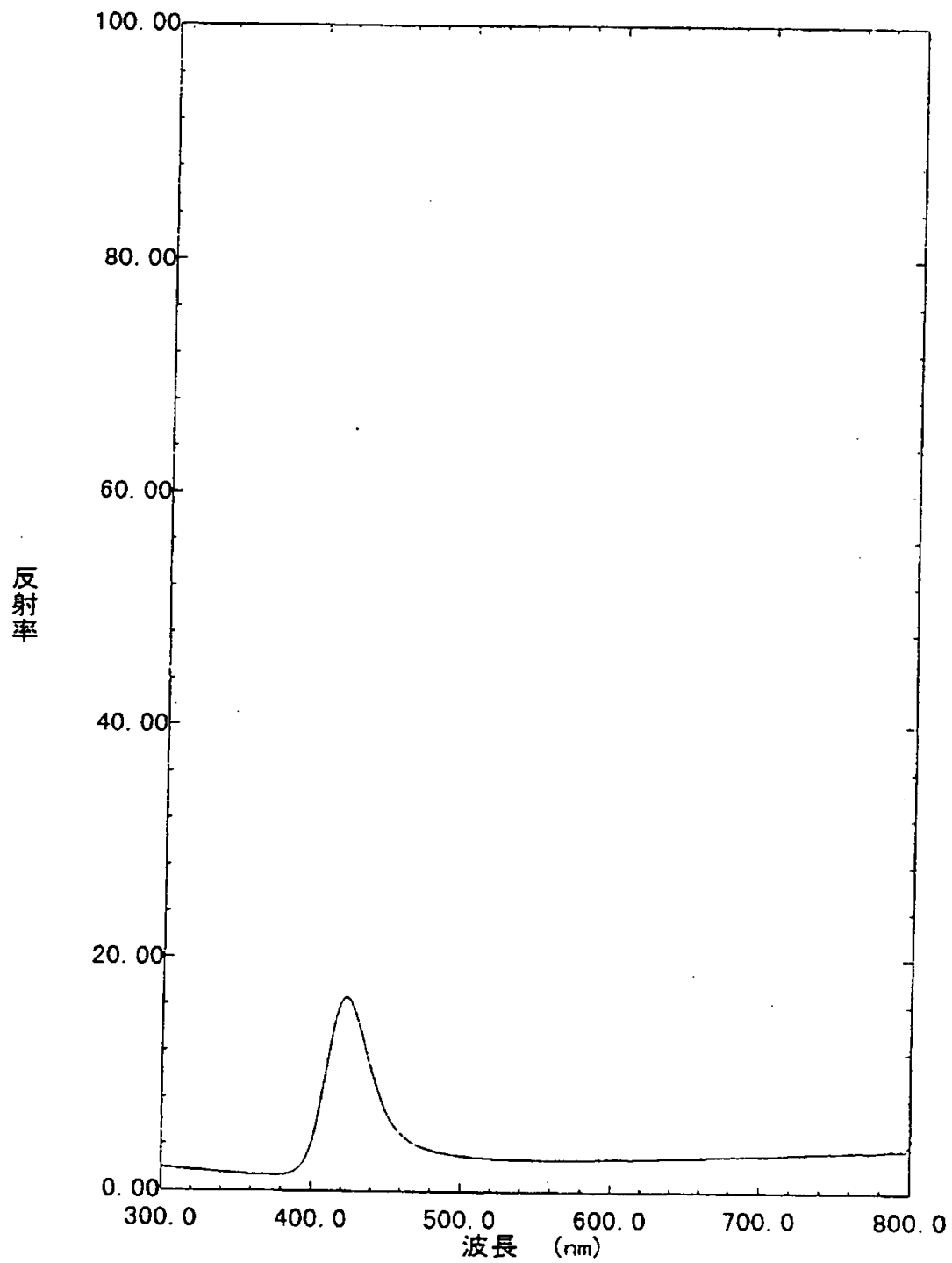
実施例 1 3 において、分子量を変化させた際の高分子膜厚と複合膜厚との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】

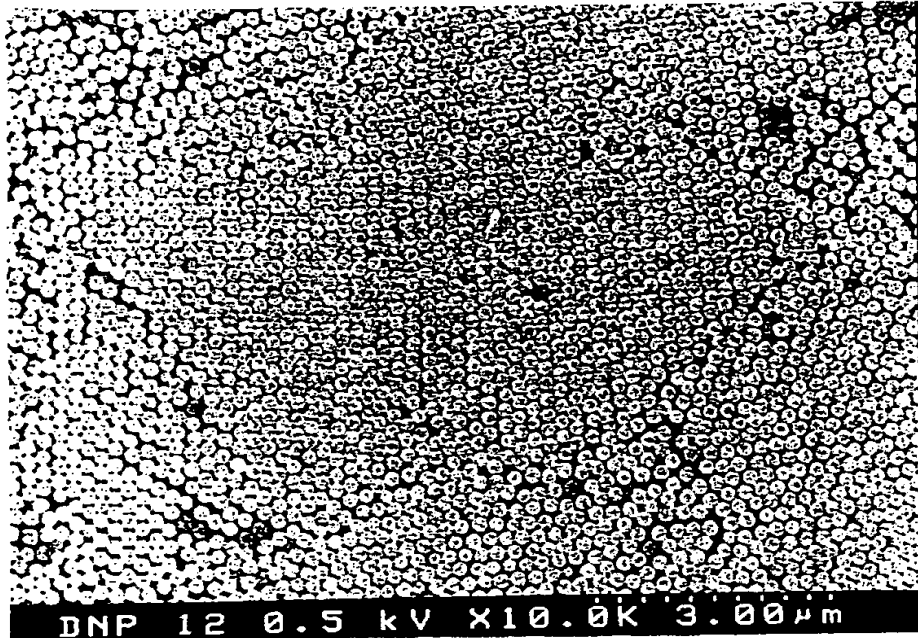


【図 2】

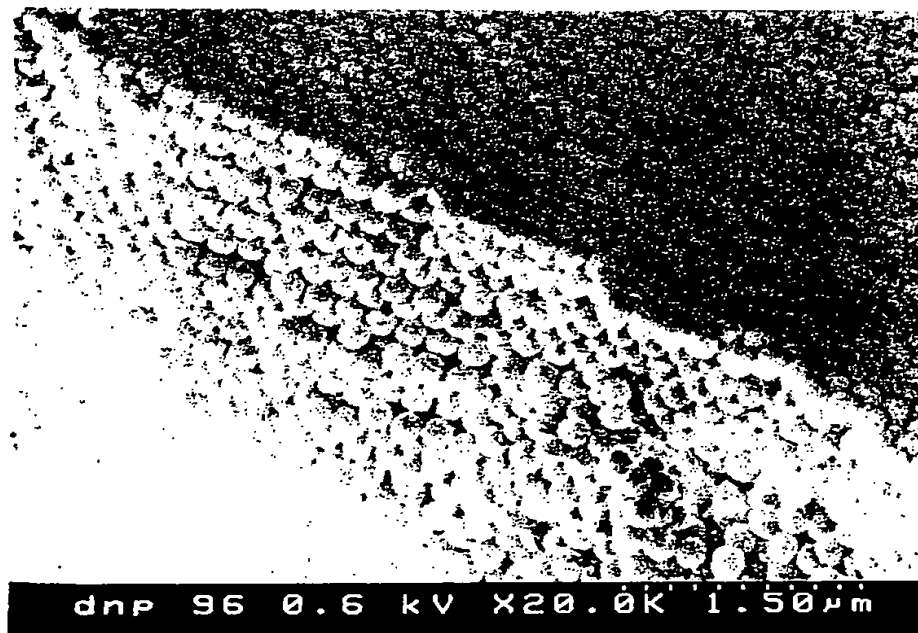


【図3】

(a) 表面

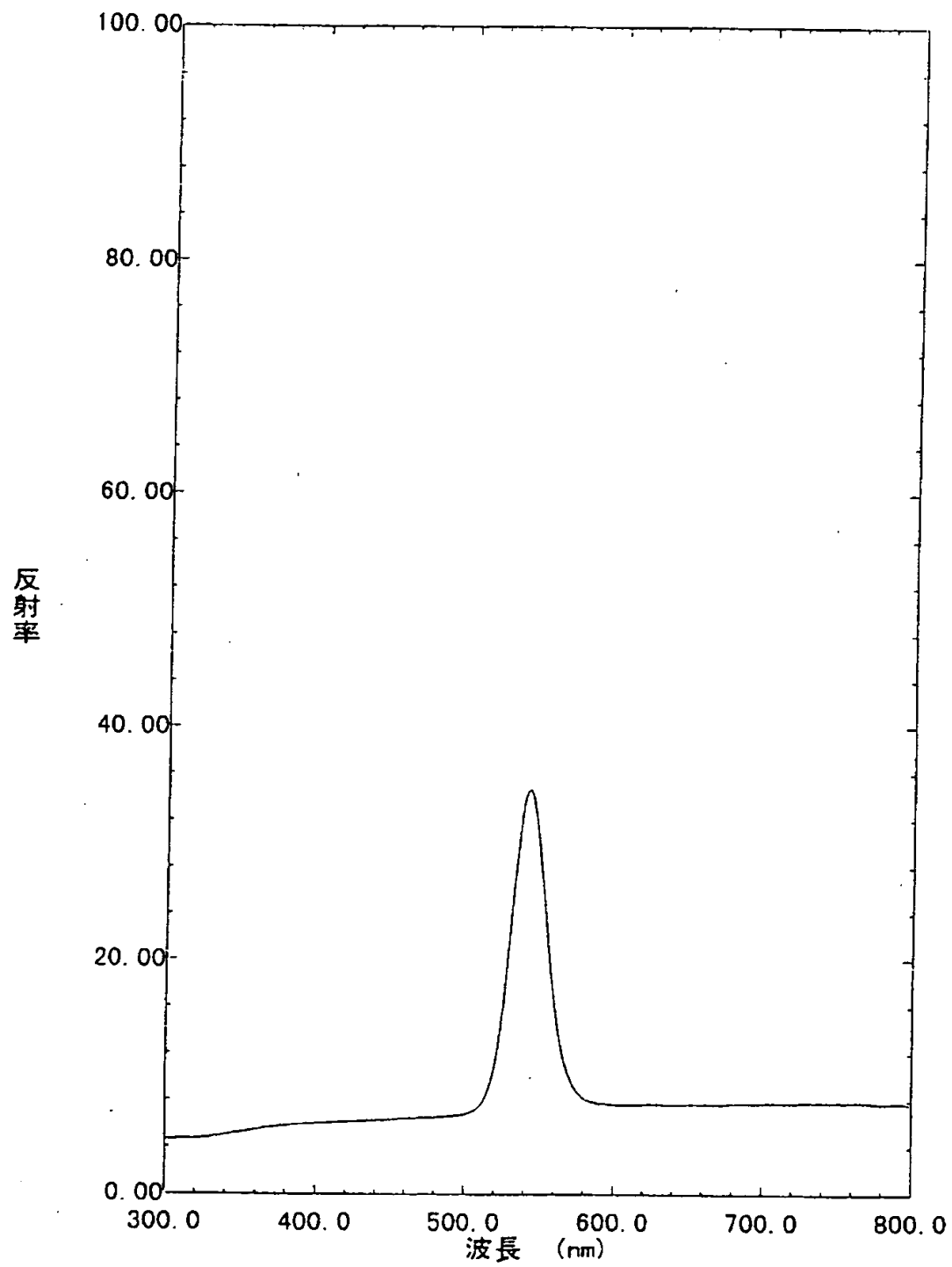


(b) 表面及び断面

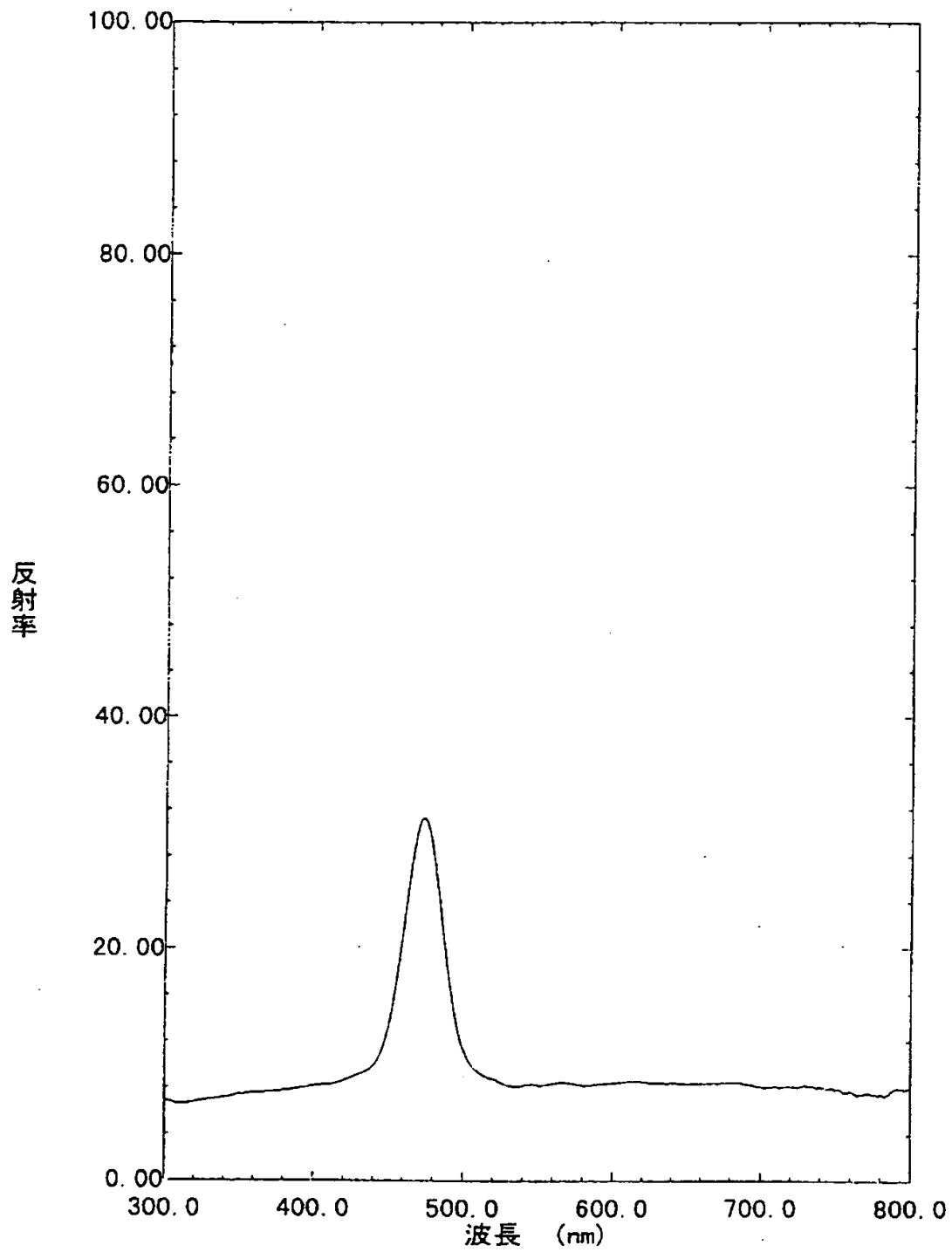




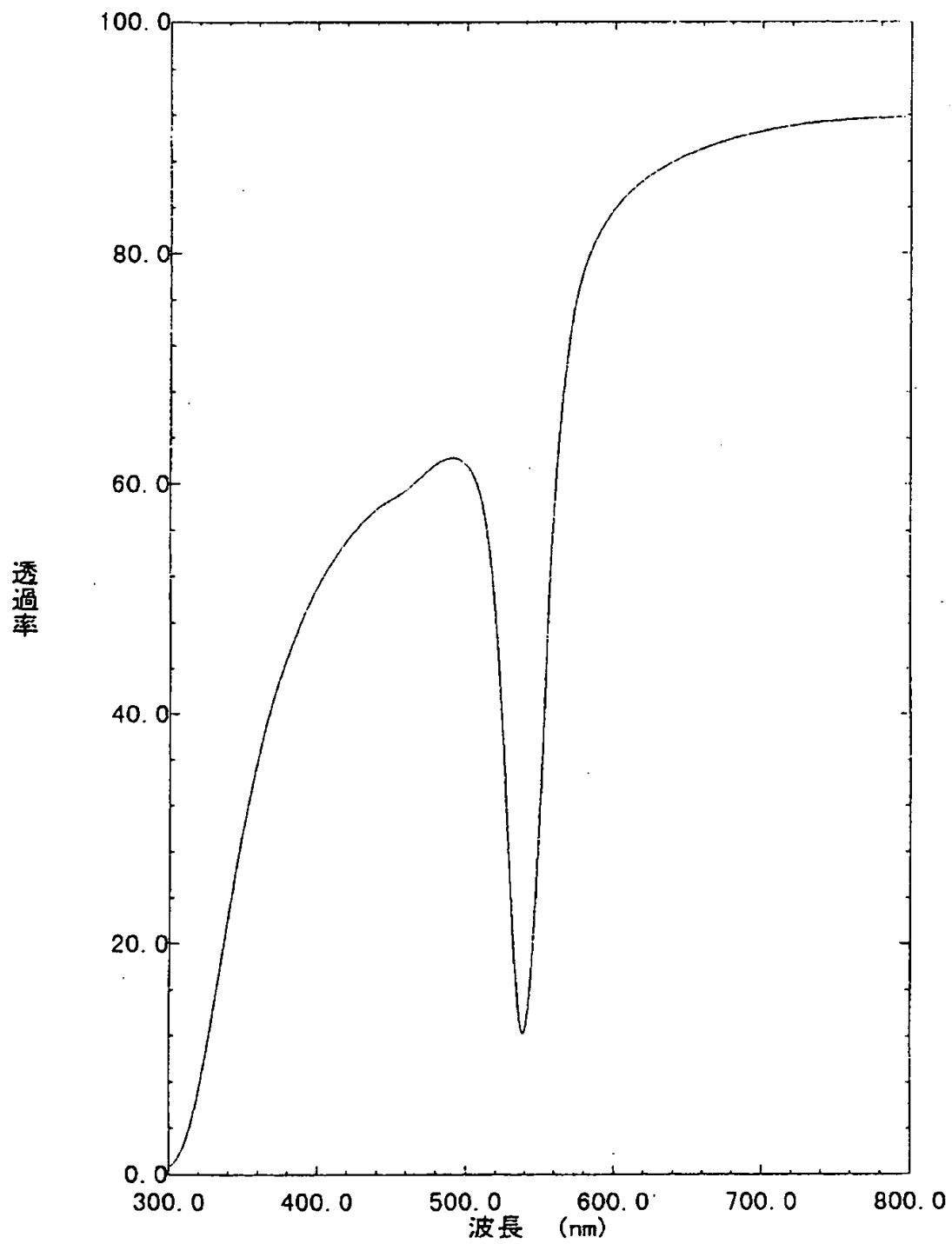
【図4】



【図 5】

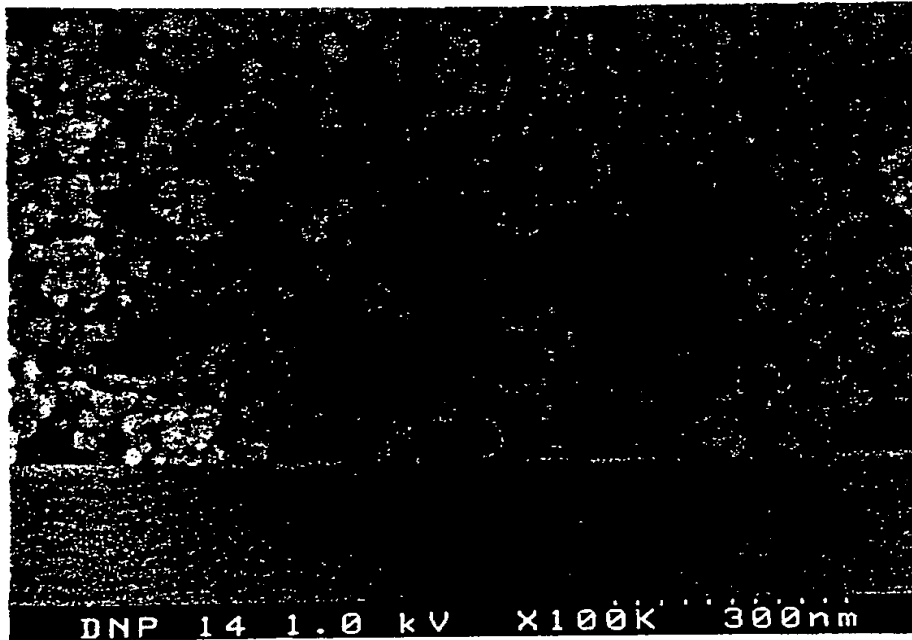


【図 6】

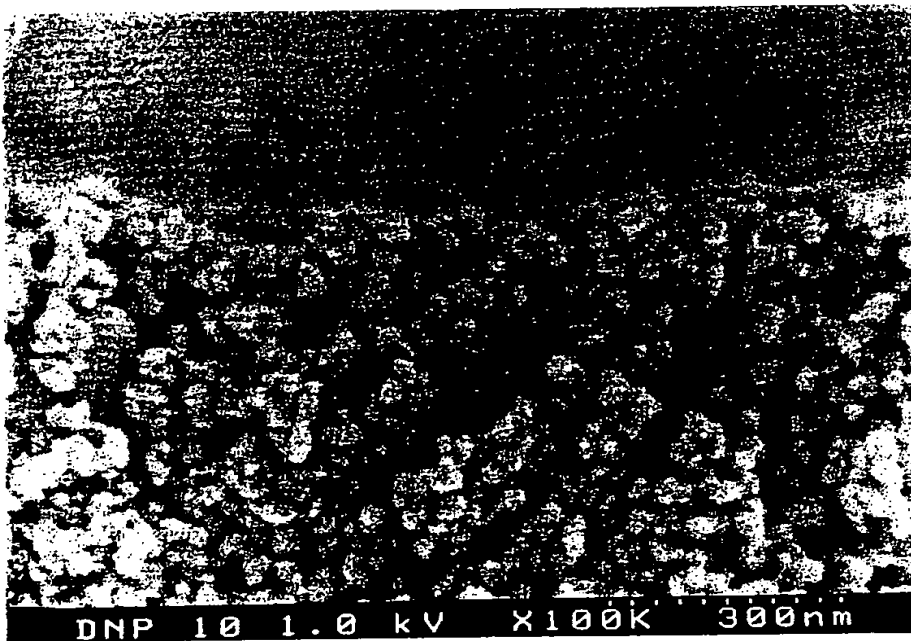


【図7】

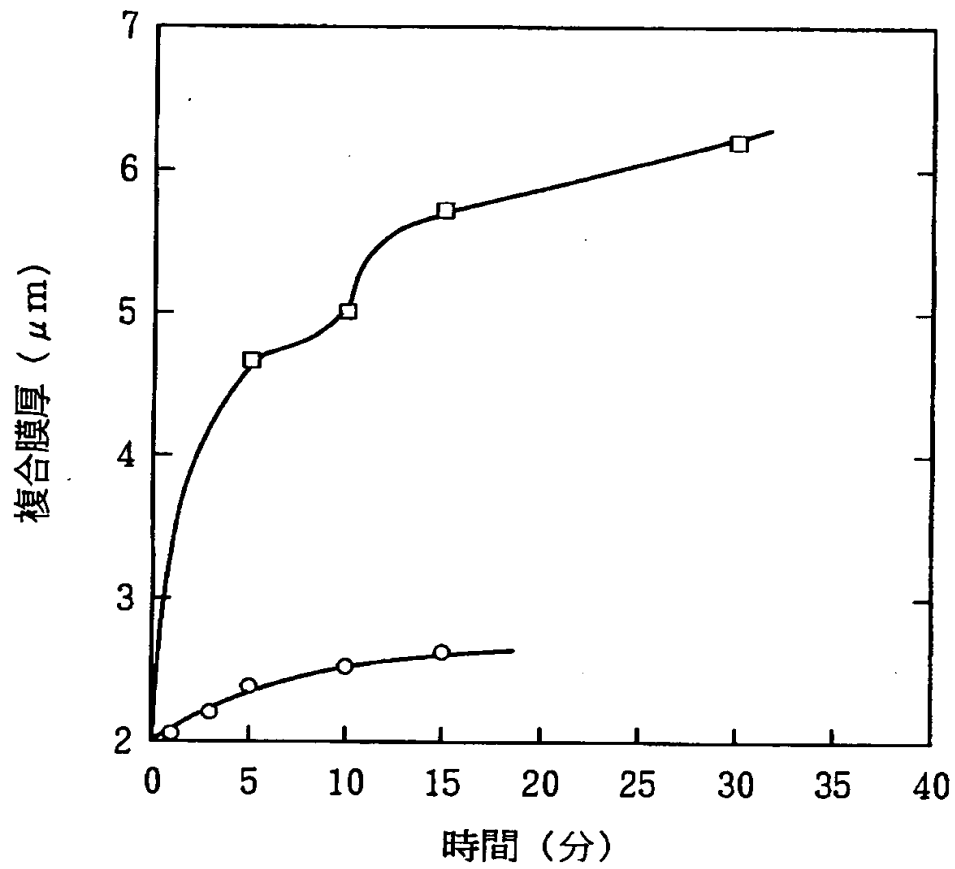
(a)断面基板側



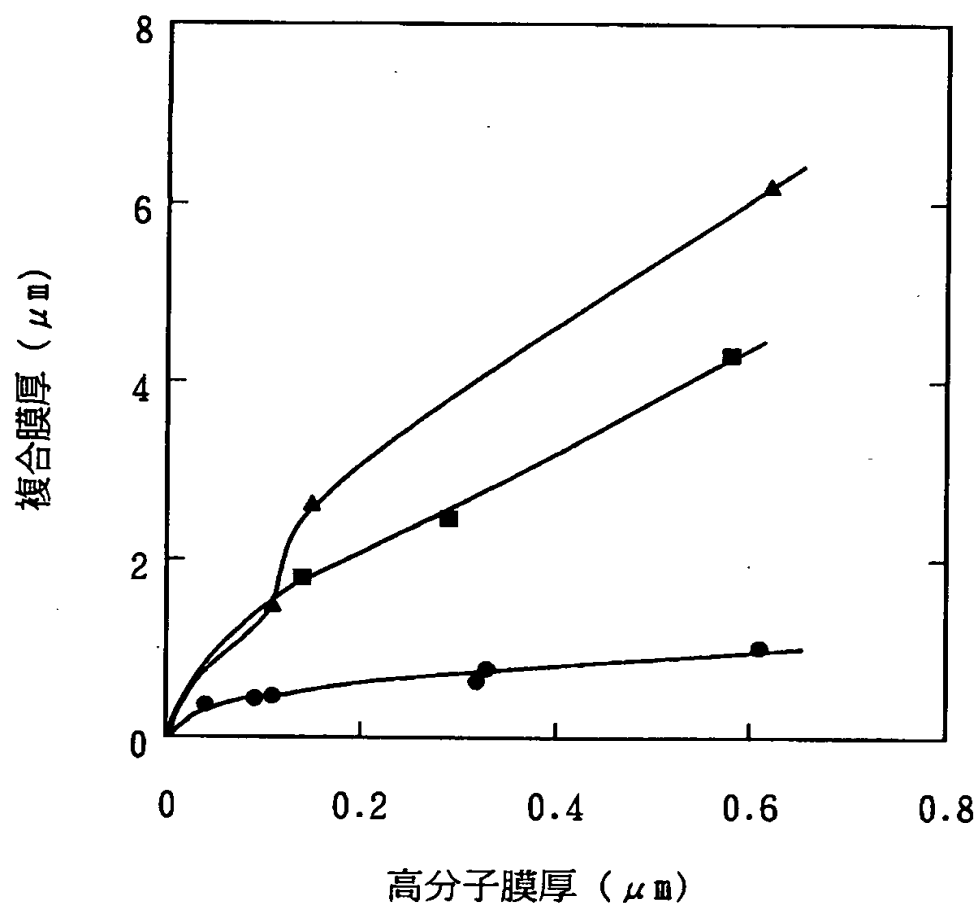
(b)断面真空側



【図 8】



【図 9】



【書類名】        要約書

【要約】

【課題】    本発明は、高分子マトリックス中に微粒子を凝集させることなく、任意の微粒子密度で、任意の膜厚を有する高分子－微粒子複合体を簡便に製造することができる高分子－微粒子複合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】    上記目的を達成するために、本発明は、主として高分子物質からなる高分子含有層を形成する工程と、上記高分子物質を膨潤させることができる溶媒に微粒子が分散した微粒子分散液と上記高分子含有層とを接触させる工程とを含むことを特徴とする高分子－微粒子複合体の製造方法を提供する。

【選択図】        無し

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社